

# ABSTRACT ATTACHED



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 198 49 185 A 1

(51) Int. Cl. 7:  
C 08 L 3/02  
C 08 J 9/00

DE 198 49 185 A 1

(21) Aktenzeichen: 198 49 185.9  
(22) Anmeldetag: 26. 10. 1998  
(43) Offenlegungstag: 27. 4. 2000

(71) Anmelder:  
Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258  
Schkopau, DE

(72) Erfinder:  
Stoye, Hartmut, 06110 Halle, DE; Rapthel, Inno, Dr.,  
06120 Halle, DE; Kakuschke, Rolf, Dr., 06246 Bad  
Lauchstädt, DE; Wagner, Birgit, Dr., 06217  
Merseburg, DE; Mikolajczyk, Lothar, Dr., 06120  
Lieskau, DE

(55) Entgegenhaltungen:  
WO 97 26 281  
CAPUS-Abstract 1996:411282;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von kompostierbaren Stärkeschaumstoffteilen mit erhöhter Feuchtebeständigkeit

(57) Zur Herstellung von Schaumstoffteilen aus naiver oder modifizierter Stärke mit einer erhöhten Feuchtebeständigkeit wird ein Stärkeester, vorzugsweise ein Stärkeacetat zugesetzt. Es wurde gefunden, daß durch das Verschäumen einer Mischung aus einer Stärke und einer wäßrigen Stärkeacetat-Suspension, welche aus einem nicht zwischengetrockneten Stärkeacetat hergestellt wurde, unter Einwirkung von Temperatur und Druck ein sehr feuchtebeständiger Stärkeschaumstoff herstellbar ist.

DE 198 49 185 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kompostierbaren Stärkeschaumstoffteilen mit erhöhter Feuchtebeständigkeit, wobei diese aus einer Mischung von Stärke und Stärkeacetat bestehen.

Die Herstellung von kompostierbaren Formteilen durch Verschäumen von Stärken oder stärkehaltigen Naturprodukten wie Grieß oder Getreidemehl enthaltenden Gemischen ist bekannt (EP 0 546 956, DE 40 39 505, DE 32 06 751, Chinnaswamy et al., Cereal Chem. 65 no. 2, 1988, 138 ff.), wobei zur Verbesserung der Stabilität der Formkörper auch Naturfasern zugesetzt werden oder Schichtverbunde mit Papier oder Folien hergestellt werden (DE 42 28 779).

Derart hergestellte Formkörper weisen naturgemäß eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchteinwirkung auf und beginnen praktisch sofort bei Feuchteinwirkung zu quellen, zu verkleben oder sich aufzulösen, eine insbesondere bei der Verwendung von Stärkeschäumen als Verpackungsmaterialien erhebliche Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten.

Es ist bekannt, die Feuchteempfindlichkeit von Stärkeschäumen durch Zusatz von synthetischen Polymeren wie beispielsweise Polyvinylacetat, Poly(ethylencvinylacetat), Polyurethan, Polystyren oder Acrylsäurecopolymeren zu verringern (EP 0 376 201, EP 0 436 689, DE 196 23 464), wobei allerdings die Kompostierung derartiger synthetische Polymere enthaltende Formteile erheblich längere Zeiträume beansprucht und auch eine gleichmäßige Verschäumung durch Wasserdampf mit steigendem Gehalt an synthetischem Polymer immer schwieriger wird.

Das Problem der erheblich verlängerten Kompostierungszeiträume wird in WO 93/20110 durch die Hydrophobierung von Stärken durch Mischen mit Stärkeestern der C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren umgangen, wobei die Substitutionsgrade der Stärkeester zwischen DS = 1,5 bis DS = 2,9 liegen. Außerdem schwierig ist bei dem beschriebenen Verarbeitungsverfahren aus der Schmelze die Herstellung gleichmäßig geschäumter Artikel mit akzeptablen Festigkeiten und Dichten. Übliche Schäumungsmittel in den zur Erreichung niedriger Schaumdichten notwendigen Konzentrationen sind ein erheblicher Kostenfaktor und führen bei Stärke-Stärkeester-Mischungen häufig zur Verfärbung. Werden Stärkeester mit mittleren bis hohen Substitutionsgraden mit nativen Stärken oder destrukturierter Stärke gemischt und unter Zusatz von Wasser verschäumt, so expandieren Stärke- und Stärkeesterphase nicht in gleichem Maße und neigen dabei zur Phasentrennung.

So wird denn auch in WO 93/20110 kein konkretes Beispiel zur Verschäumung der Stärke-Stärkeester-Mischungen beschrieben.

Eine ähnliche Hydrophobierungsvariante wird in US 5 554 660 beschrieben. Als Hydrophobierungsmittel wird hier entweder ein Stärkeester mit einem Substitutionsgrad DS = 1,0 bis DS = 1,8 oder ein verestertes Mehl mit einem Substitutionsgrad DS = 0,3 bis DS = 1,1 verwendet, wobei die Ester der C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren beansprucht werden. Die Schwierigkeiten bei der Verschäumung von Mischungen aus nativen Stärken und Stärkeestern mit mittleren bis hohen Substitutionsgraden werden teilweise umgangen, indem dem Stärkeester anstelle nativer Stärken Stärkeether oder Gemische aus Stärkeether mit nativen Stärken zugesetzt werden, wobei der Gehalt an nativer Stärke maximal 30% von der Gesamtmasse beträgt. Eine derartige Verfahrensweise hat den Nachteil, daß Stärkeether teurer sind als native Stärken und diesen gegenüber eine noch größere Empfindlichkeit gegenüber Feuchte aufweisen, so daß die in US 5 554 660 beschriebenen wasserunempfindlichen

Stärkeschäume bis zu 75% Stärkeester enthalten, um diese erhöhte Feuchteempfindlichkeit zu kompensieren und darüber hinaus einen deutlichen Hydrophobierungseffekt zu erzielen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die dargelegten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Stärkeschaumstoff vorzuschlagen, welches es gestattet, aus Stärken, Stärkeacetat und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen unter alleiniger Verwendung von Wasserdampf als Treibmittel stabile, kompostierbare Stärkeschaumstoffteile mit erhöhter Feuchtebeständigkeit herzustellen.

Die Aufgabe wird entsprechend dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, wobei eine wäbrige, 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 30 Gew.-% gefälltes und gewaschenes, jedoch nicht zwischengetrocknetes Stärkeacetat mit Substitutionsgraden von DS = 1,7 bis DS = 2,95 enthaltende Suspension mit nativen, chemisch oder physikalisch modifizierten Stärken und gegebenenfalls mit organischen oder anorganischen Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen zu einer knetbaren bis zähfließenden Mischung mit einem Feuchtegehalt zwischen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 bis 60 Gew.-% vermischt wird und diese bei Temperaturen zwischen 120 bis 220°C, vorzugsweise zwischen 160 bis 200°C unter Druckbelastung verschäumt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung einer Suspension aus nicht zwischengetrocknetem Stärkeacetat die Verschäumung in zwei Phasen verläuft, wobei in der ersten Phase bei gleichzeitiger Einwirkung von Preßdrücken zwischen 0,2 bis 50 kp/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise zwischen 2,5 bis 35 kp/cm<sup>2</sup> und Temperaturen zwischen 120 bis 220°C, vorzugsweise zwischen 160 bis 200°C auf die feuchte Mischung vor Beginn der eigentlichen Verschäumung aus der Stärkeacetaphase sofort ein erheblicher Teil der darin enthaltenen Feuchte abgegeben wird und sich dabei die feinverteilte hydrophobere Stärkeacetaphase auf der Oberfläche der Stärkepartikel und auf der Oberfläche der Füllstoffkomponenten in einer kompakten aber expandierfähigen Form abscheidet. Entscheidend bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens ist, daß das in der Mischung eingesetzte Stärkeacetat während seines Herstellungsprozesses nach einer Behandlung mit Wasser nicht zwischengetrocknet wird und in seinem vorliegenden Feuchtezustand zu einer homogenen Mischung verarbeitet wird.

In der zweiten Phase erfolgt durch Verdampfen des in der Mischung enthaltenen Wassers die Verschäumung der nativen und/oder modifizierten Stärke und des vorkompaktierten Stärkeacetates, wobei ein homogener und stabiler Schaumformkörper entsteht, welcher aufgrund der hohen Flächenbedeckung durch das hydrophobere Stärkeacetat eine gute Feuchteabsorption aufweist.

Das Stärkeacetat ist insbesondere aus Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärke mit Amyloseanteilen zwischen 0 bis 90% hergestellt und besitzt vorzugsweise einen Substitutionsgrad von DS = 1,8 bis DS = 2,65. Als Stärkekomponente finden ebenfalls beispielsweise Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärke mit Amylosgehalten zwischen 0 bis 90% Verwendung.

Als organische Füllstoffe können gegebenenfalls Holzmehl, Sägespäne, Hanffasern, Cellulosefasern, Schilfgras, Jute oder Chitin zugesetzt werden, wobei anorganische Füllstoffe beispielsweise Talkum, Kreide, Ton, Kieselgur oder Kieselgel sein können. Als Zuschlagstoffe können beispielsweise Farben, Aromen oder pharmazeutische Wirkstoffe Verwendung finden.

Das Ausschäumen der Mischung unter Druckbelastung

und Temperatur erfolgt zum Beispiel in einer beheizbaren Formpräse bei einer diskontinuierlichen Verarbeitung oder beispielsweise in einem Extruder bei einem kontinuierlichen Verarbeitungsprozeß.

Die auf diese Weise erhaltenen Stärkeschaumstoffteile enthalten zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% Stärkeacetat.

Die erfindungsgemäß dargestellten Stärkeschaumstoffteile wiesen nach 10- bis 60minütigem Tauchen in Wasser bei Raumtemperatur eine praktisch unveränderte mechanische Festigkeiten auf, während ohne Stärkeacetatzusatz hergestellte Vergleichsproben bereits nach 2minütiger Feuchteinwirkung deutliche Quell- und Auflösungseffekte zeigten.

Ein vergleichbar hoher Hydrophobierungseffekt wie bei der erfindungsgemäßen Lösung konnte bei Verwendung von bercits getrockneten und resuspendierten Stärkeacetaten in der Mischung nicht gefunden werden. Selbst nach einer drei- bis vierstündiger Quellung bereits getrockneter, resuspendierter Stärkeacetate in Wasser konnte die erste Stufe des Abscheidens der feinverteilten Stärkeacetatphase auf den Stärke- oder Füllstoffteilchen unter Wasserabgabe nicht nachgewiesen werden und zum Erreichen vergleichbarer Hydrophobicierungscffcckte sind 20-30% höher Einsatzmengen an getrocknetem und resuspendiertem Stärkeacetat erforderlich.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

1380 g High-Amylose-Maisstärke (12,3% Feuchte, 70-85% Amylose)  
300 g Eisessig  
950 g Essigsäureanhydrid

werden in einem 30-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min weitere 1.900 g Essigsäureanhydrid und 2.000 g Eisessig zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 6 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten.

Nach Abkühlung auf 90°C werden über 5 min in die klare Stärkeacetatlösung unter sehr starkem Rühren 17 l Wasser zudosiert, das danach deutlich getrübte Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren in 8 l Wasser gefällt.

Die durch Sedimentation und Dekantieren auf 6% Stärkeacetatgehalt vorkonzentrierte Fällsuspension wird über eine Drucknutsche mit 3,5 bar filtriert, der Filterkuchen fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser aufgerührt und wieder mit 3,5 bar filtriert. Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 2,3. Der feuchte Filterkuchen wird unter Wassergabe durch Röhren mit einem Ultra-Turrax bei etwa 10 000 U/min resuspendiert, wobei der Feststoffgehalt der Suspension auf 18% eingestellt wird.

25 g dieser Stärkeacetatsuspension werden in einem Kneter mit 4,75 g Cellulosefasern, 0,25 g Salicylsäure, 22,5 g Kartoffelstärke und 2,5 g Kreide intensiv geknetet. Die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 180°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 35 kp/cm<sup>2</sup> und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 90 Sekunden verschäumt.

Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 10% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 20minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

#### Beispiel 2

1380 g Weizenstärke (13% Feuchte)  
500 g Eisessig  
5 1020 g Essigsäureanhydrid

werden in einem 10-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min 2150 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 10 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten, dann wird mit 3000 g Eisessig verdünnt.

Nach Abkühlung auf 90°C wird die klare Stärkeacetatlösung über eine Mischdüse mit der fünffachen Menge Wasser vermischt. Das danach stark getrübte Reaktionsgemisch wird unter leichtem Rühren in 60 l Wasser gefällt.

Die Fällsuspension wird über eine Stulpfilterzentrifuge filtriert, der Filterkuchen fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser gewaschen und wieder filtriert.

20 Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 2,65. 25 g des etwa 30% Stärkeacetat enthaltenden feuchten Filterkuchens werden in einem Kneter mit 5 g Holzmehl, 0,05 g Vanillin, 34,95 g hochamylosehaltiger Erbsenstärke und 5 g Talkum intensiv geknetet. Die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 200°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 10 kp/cm<sup>2</sup> und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 90 Sekunden verschäumt. Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 13% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte 30 zeigte nach 45minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

#### Beispiel 3

35 1380 g Maisstärke (13% Feuchte)  
500 g Eisessig  
1020 g Essigsäureanhydrid

40 werden in einem 10-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min 1360 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird über 6 h unter kräftigem Rühren am Rückfluß gehalten, dann wird mit 2000 g Eisessig verdünnt.

Nach Abkühlung auf 90°C wird die klare Stärkeacetatlösung über eine Mischdüse mit der fünffachen Menge Wasser vermischt. Das danach stark getrübte Reaktionsgemisch wird unter leichtem Rühren in 50 l Wasser gefällt.

50 Die Fällsuspension wird über eine Stulpfilterzentrifuge filtriert, der Filterkuchen wird fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser gewaschen und wieder filtriert.

Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 1,80. Die etwa 10% Stärkeacetat enthaltende zähflüssige Suspension wird durch Röhren mit einem Ultra-Turrax bei etwa 10 000 U/min homogenisiert.

55 50 g dieser Suspension werden in einem Kneter mit 25 g Weizenstärke, 2,5 g Hanffasern, 2,45 g Kieselgur und 0,05 g Kurkumin intensiv geknetet, die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 160°C temperierten Plattenpresse bei einem Preßdruck von 15 kp/cm<sup>2</sup> und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 180 Sekunden verschäumt.

Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 12,5% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 10minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

## Beispiel 4

1380 g Kartoffelstärke (18% Feuchte)  
 500 g Eisessig  
 1400 g Essigsäureanhydrid

5

werden in einem 10-l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf 120°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Danach werden über einen Zeitraum von 15 min 2100 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird 10 über 12 h unter kräftigem Röhren am Rückfluß gehalten, danach wird mit 3000 g Eisessig verdünnt.

Nach Abkühlung auf 90°C wird die klare Stärkeacetatlösung über eine Mischdüse mit der fünfachen Menge Wasser vermischt. Das danach stark getrübte Reaktionsgemisch 15 wird unter leichtem Röhren in 60 l Wasser gefällt.

Die Fällsuspension wird über eine Stülpfilterzentrifuge filtriert, der Filterkuchen fünfmal mit je 2 l destilliertem Wasser gewaschen und wieder filtriert.

Das so dargestellte Stärkeacetat besitzt einen Substitutionsgrad von DS = 2,60. 50 g des etwa 30% Stärkeacetat enthaltenden Filterkuchens werden in einem Kneter mit 5 g Jutefasern, 5 g Chitinpulver, 0,10 g Sorbinsäure und 22,9 g Reissstärke intensiv geknetet, die so homogenisierte Mischung wird in einer auf 190°C temperierten Plattenpresse 25 bei einem Preßdruck von 2,5 kp/cm<sup>2</sup> und einer eingestellten Schichtstärke von 2,5 mm über 120 Sekunden verschäumt.

Die so dargestellte 2,5 mm starke, etwa 30% Stärkeacetat enthaltende Stärkeschaumstoffplatte zeigte nach 60minütiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemperatur keine Veränderungen der mechanischen Festigkeit.

pharmazeutische Wirkstoffe, die organischen Füllstoffe beispielsweise Holzmehl, Hanffasern, Jute oder Chitin und die anorganischen Füllstoffe beispielsweise Talcum, Kreide, Ton, Kieselgur oder Kieselgel sind.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kompostierbaren 35 Stärkeschaumstoffteilen mit erhöhter Feuchtebeständigkeit unter Verwendung einer Mischung aus einer nativen oder chemisch oder physikalisch modifizierten Stärke und Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad zwischen DS = 1,8 und DS = 2,65 und Wasserdampf 40 als Treibmittel, dadurch gekennzeichnet, daß eine homogene Mischung aus Stärke einer wäßrigen, 5 bis 35 Gew.-% gefälltes, gewaschenes und nicht zwischengetrocknetes Stärkeacetat enthaltenden Suspension und gegebenenfalls von Zuschlagstoffen und/oder Füllstoffen bei einer Temperatur zwischen 120 bis 220°C und bei einem Druck von 0,2 bis 50 kp/cm<sup>2</sup> zu Stärkeschaumstoffteilen verschäumt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Mischung zwischen 20 bis 50 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 bis 60 Gew.-% Wasser aufweist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stärkeacetat beispielsweise auf Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosegehalten zwischen 0 bis 90% oder deren Mischungen basiert.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärkekomponente beispielsweise auf Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosegehalten zwischen 0 bis 90% oder deren Mischungen basiert.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärkeschaumstoffteile 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Stärkeacetat enthalten.

6. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuschlagstoffe, Farben, Aromen oder

# DE 198 49 185

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013158310

WPI Acc No: 2000-330183/ 200029

**Compostable foamed starch articles, useful e.g. for packaging, containing starch acetate as hydrophobizing agent to improve moisture resistance**

Patent Assignee: BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH (BUNA )

Inventor: KAKUSCHKE R; MIKOLAJCZYK L; RAPTHEL I; STOYE H; WAGNER B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19849185	A1	20000427	DE 1049185	A	19981026	200029 B
DE 19849185	C2	20000817	DE 1049185	A	19981026	200040

Priority Applications (No Type Date): DE 1049185 A 19981026

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19849185 A1 4 C08L-003/02

DE 19849185 C2 C08L-003/02

Abstract (Basic): **DE 19849185 A1**

NOVELTY - Preparation of compostable starch foam articles, using a mixture of starch (native, or chemically or physically modified) (I) and starch acetate (degree of substitution 1.8-2.65) (II) plus steam as blowing agent, involves foaming a homogeneous mixture of (I) and an aqueous suspension containing 5-35 wt. % (II) (precipitated and washed, with no intermediate drying) and optionally additives and/or fillers, at 120-220 degrees C and 0.2-50 kp/cm<sup>2</sup>.

USE - The articles are useful for packaging of additives, colorants, flavorants or pharmaceutical agents. (claimed).

ADVANTAGE - The articles have improved moisture resistance (claimed), due to the hydrophobizing effect of (II). Typically they show no reduction in mechanical strength on immersion in water at room temperature for 10-60 minutes, whereas comparative articles without the starch acetate show marked swelling and dissolution even after 2 minutes. This effect is not obtained if (II) is subjected to intermediate drying. The process is inexpensive, and the articles are stable and remain compostable.

pp; 4 DwgNo 0/0

Derwent Class: A11; A92; B07

International Patent Class (Main): C08L-003/02

International Patent Class (Additional): C08J-009/00